

PAT-NO: JP408153529A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08153529 A

TITLE: DEVICE AND METHOD FOR REPLENISHING ELECTROLYTE OF  
MOLTEN CARBONATE FUEL CELL

PUBN-DATE: June 11, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SETA, YOICHI

SHIMIZU, YASUSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOSHIBA CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP06316104

APPL-DATE: November 28, 1994

INT-CL (IPC): H01M008/04, H01M008/14

ABSTRACT:

PURPOSE: To replenish an electrolyte uniformly into a fuel cell in a short time by decompressing the inside of the cell by means of a decompression suction device when replenishing the electrolyte into the fuel cell, then sucking the electrolyte from an electrolyte supply container, and packing the electrolyte into the cell.

CONSTITUTION: As an inert gas is supplied to a cell 16, the cell 16 is heated to 650&deg;C that is a temperature for power-generating operation. Next, fuel gas consisting of 80% H<sub>2</sub> and 20% CO<sub>2</sub>, and oxidizer gas consisting of 70% air and 30% CO<sub>3</sub> are supplied respectively to a fuel gas passage 14a and an oxidizer gas passage 14b by predetermined amounts. The battery voltage during power generation drops gradually. At a predetermined voltage or less after 2000 hours, the electrolyte is judged to have dissipated and then power generation is stopped, and molten carbonate mist is replenished; i.e., the fuel and the oxidizer gas are switched to an inert gas, the gas passage 14a is communicated with a decompression suction device

24, and the electrolyte 21 is sucked from an electrolyte supply container 20 together with the inert gas flowing through a valve 25. The electrolyte 21 passing through the passage 14a is heated and melted within the cell 16, then clings to the gas passage 14a and impregnates the cell, and the sucking is stopped when the temperature of the cell 16 has dropped to a predetermined value.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-153529

(43) 公開日 平成8年(1996)6月11日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/04	L	9444-4K		
8/14				

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-316104

(22) 出願日 平成6年(1994)11月28日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 瀬田 曜一

神奈川県横浜市鶴見区末広町2-4 株式会社東芝京浜事業所内

(72) 発明者 清水 康

神奈川県横浜市鶴見区末広町2-4 株式会社東芝京浜事業所内

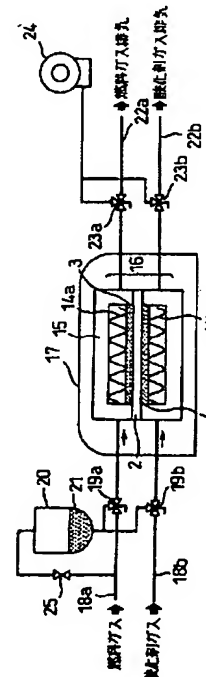
(74) 代理人 弁理士 紋田 誠

(54) 【発明の名称】 熔融炭酸塩型燃料電池の電解質補給装置およびその補給方法

(57) 【要約】

【目的】 短時間で燃料電池内に均一に電解質を補給できる熔融炭酸塩型燃料電池の電解質補給装置及びその補給方法を提供する。

【構成】 電解マトリックスに補給するための電解質を貯蔵する電解質供給容器と、電解質マトリックスに電解質を補給する際に電解質供給容器をガス供給配管に連通させるためのガス供給三方弁と、ガス流路に繋がるガス排気配管に接続され電解質供給容器からの電解質をガス流路内に吸引搬送するための減圧吸引器と、電解質マトリックスに電解質を補給する際に減圧吸引器をガス排気配管に連通させるためのガス排気三方弁とを備えている。そして、必要に応じて、電解質供給容器とガス供給三方弁及びガス供給配管を加熱するためのヒーターを設ける。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質マトリックスをアノード電極及びカソード電極で挟んで形成された平板状の単電池と、この単電池の前記アノード電極には燃料ガスを前記カソード電極には酸化剤ガスを導くガス流路を形成すると共に隣り合う前記単電池同士を電気的に接続するセパレータとを交互に積層してなる燃料電池スタックの前記ガス流路から前記電解質マトリックスに電解質を補給するための溶融炭酸塩型燃料電池の電解質補給装置において、前記ガス流路に繋がるガス供給配管に接続され前記電解質マトリックスに補給するための電解質を貯蔵する電解質供給容器と、前記電解質マトリックスに前記電解質を補給する際に前記電解質供給容器をガス供給配管に連通させるためのガス供給三方弁と、前記ガス流路に繋がるガス排気配管に接続され前記電解質供給容器からの電解質を前記ガス流路内に吸引搬送するための減圧吸引器と、前記電解質マトリックスに前記電解質を補給する際に前記減圧吸引器を前記ガス排気配管に連通させるためのガス排気三方弁とを備えたことを特徴とする溶融炭酸塩型燃料電池の電解質補給装置。

【請求項2】 前記電解質供給容器と前記ガス供給三方弁及び前記ガス供給配管を加熱するためのヒーターを備えたことを特徴とする請求項1に記載の溶融炭酸塩型燃料電池の電解質補給装置。

【請求項3】 電解質マトリックスをアノード電極及びカソード電極で挟んで形成された平板状の単電池と、この単電池の前記アノード電極には燃料ガスを前記カソード電極には酸化剤ガスを導くガス流路を形成すると共に隣り合う前記単電池同士を電気的に接続するセパレータとを交互に積層してなる燃料電池スタックの前記ガス流路から前記電解質マトリックスに電解質を補給するための溶融炭酸塩型燃料電池の電解質補給装置において、前記電解質マトリックスに補給するための電解質を貯蔵する上部電解質供給容器と、前記ガス流路に繋がるガス供給配管に接続され前記電解質マトリックスに前記電解質を補給する際に前記上部電解質供給容器から供給された前記電解質を貯蔵するための下部電解質供給容器と、前記下部電解質供給容器及び前記ガス供給配管を加熱するためのヒーターと、前記ガス流路に繋がるガス排気配管に接続され前記下部電解質供給容器からの電解質を前記ガス流路内に吸引搬送するための減圧吸引器と、前記電解質マトリックスに電解質を補給する際に前記減圧吸引器を前記ガス排気配管に連通させるためのガス排気三方弁とを備えたことを特徴とする溶融炭酸塩型燃料電池の電解質補給装置。

【請求項4】 前記ガス排気三方弁と減圧吸引器との間に前記電解質の平均粒径よりも小さい平均孔径を有する多孔質体フィルターを具備したことを特徴とする請求項1乃至請求項3に記載の溶融炭酸塩型燃料電池の電解質補給装置。

【請求項5】 前記ガス排気三方弁と多孔質体フィルターとの間に電解質捕捉用の電解質溜を設けたことを特徴とする請求項4に記載の溶融炭酸塩型燃料電池の電解質補給装置。

【請求項6】 前記電解質供給容器又は前記下部電解質供給容器内の電解質として共晶炭酸塩を用いたことを特徴とする請求項1乃至請求項5に記載の溶融炭酸塩型燃料電池の電解質補給装置。

【請求項7】 前記電解質供給容器又は前記下部電解質供給容器内の電解質として有機溶剤と有機結着材と共晶炭酸塩からなる混合スラリーを用いたことを特徴とする請求項1乃至請求項5に記載の溶融炭酸塩型燃料電池の電解質補給装置。

【請求項8】 電解質マトリックスをアノード電極及びカソード電極で挟んで形成された平板状の単電池の前記アノード電極には燃料ガスを、前記カソード電極には酸化剤ガスを導くガス流路を形成すると共に隣り合う前記単電池同士を電気的に接続するセパレータを介して交互に積層してなる燃料電池スタックの前記ガス流路から前記電解質マトリックスに電解質を補給するための溶融炭酸塩型燃料電池の電解質補給方法において、前記溶融炭酸塩燃料電池を無負荷状態にし、前記ガス流路に繋がるガス供給配管から供給していた前記燃料ガス及び前記酸化剤ガスを不活性ガスに切り替えて前記ガス流路に供給し、補給用の電解質を貯蔵した電解質供給容器を前記ガス供給配管に連通させ、前記ガス流路を減圧させるための減圧吸引器を前記ガス流路に繋がるガス排気配管に連通させ、前記減圧吸引器により前記ガス流路を減圧させて前記電解質供給容器からの補給用の電解質を前記ガス流路に流入させ、前記電解質の充填補給するようにしたことを特徴とする溶融炭酸塩型燃料電池の電解質補給方法。

【請求項9】 前記溶融炭酸塩型燃料電池内の電解質の補給が過剰であるときは、前記電解質の充填補給後、前記溶融炭酸塩型燃料電池を発電状態とし、前記アノード電極には水素を主成分とする燃料ガスを供給し、前記カソード電極には空気あるいは酸素のいずれかを供給し、発電を行いながら前記溶融炭酸塩型燃料電池内の過剰な電解質量の調整をするようにしたことを特徴とする請求項10に記載の溶融炭酸塩型燃料電池の電解質補給方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電解質として溶融炭酸塩を用いた溶融炭酸塩型燃料電池の電解質補給装置及びその補給方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】近年、高効率エネルギー変換装置として溶融炭酸塩型燃料電池の開発が進められている。溶融炭酸塩型燃料電池は、アルカリ金属炭酸塩からなる電解質

共晶炭酸塩を熔融温度以上で熔融状態にし電池反応を生起させるもので、他の燃料電池、たとえば磷酸型燃料電池に比べて高価な貴金属触媒を必要とせずに発電効率が高い等の大きな特徴を有している。

【0003】一般に、熔融炭酸塩型燃料電池は電解質層を挟んだ一対の電極に燃料ガスと酸化剤ガスを供給して電池反応をさせるものであり、一対の電極をガスの流路となるセパレータを介して複数個積層して構成される。そして、電解質として $\text{Li}_2\text{CO}_3$ （炭酸リチウム）と $\text{K}_2\text{CO}_3$ （炭酸カリウム）との共晶塩を用いており、電解質マトリックスにはこの共晶炭酸塩が含まれる。

【0004】電解質マトリックスを挟んだ一対の電極からなる単電池及びセパレータ各1個分を重ねたものを単セルと呼ぶ。図5に、熔融炭酸塩型燃料電池の単電池及びセパレータを各1個分を重ねた単セルを示す。

【0005】単電池1は電解質マトリックス2をアノード電極3とカソード電極4とで挟んで構成され、セパレータ5はインターコネクタ6をアノードエッジ板7とカソードエッジ板8とで挟んで構成される。セパレータ5内部にはガス流路を確保し、隣接する単電池同士を電気的に接続するアノード集電板9とカソード集電板10が設けられ、それぞれ燃料ガス11と酸化剤ガス12が供給される。ガスがセパレータ内を流れる際に、燃料ガス11はアノード電極3の表面において、酸化剤ガス12はカソード電極4の表面において電池反応を生じ、電解質である炭酸塩を介して両電極間に炭酸イオン( $\text{CO}_3^{2-}$ )の授受が行われて電池外部に電気出力を得る。

【0006】図5は単電池1およびセパレータ5を各1個分を重ねた単セルを示すが、電池積層体はこの単セルを繰り返して積層して構成される。このとき、インターコネクタ6はアノードエッジ板7及びカソードエッジ板8と一体構成となる。

【0007】単電池1に供給される燃料ガス11及び酸化剤ガス12は、単電池1の周囲に設けられたそれぞれ別のマニホールドによって給排される。図5ではマニホールドがセパレータ5の内部に設けられた内部マニホールド型の熔融炭酸塩型燃料電池であり、単電池1を挟んで向き合うアノードエッジ板7及びカソードエッジ板8が電気絶縁性のマニホールドリリング13により接続される。

【0008】次に、電解質マトリックス2は金属酸化物の粒子からなる多孔質構造を有する骨格の隙間に炭酸塩が満たされたものである。炭酸塩は常温では固体であるが、発電運転温度の650度の温度においては熔融状態となる。アノード電極3およびカソード電極4は、金属あるいは金属酸化物の多孔質体であり、炭酸塩はアノード電極3とカソード電極4との気孔の隙間にも一部満たされる。

【0009】この熔融炭酸塩型燃料電池の運転時には、アノード電極3及びカソード電極4にそれぞれ供給され

た燃料ガス11および酸化剤ガス12が、熔融した炭酸塩とアノード電極3及びカソード電極4との界面で電気化学反応を生じ発電される。このような熔融炭酸塩型燃料電池の安定な発電のためには、アノード電極3やカソード電極4及び電解質マトリックス2中の電解質が、発電中絶えず適量に保持されている必要がある。

【0010】通常、この電解質は、燃料電池の組立時に酸化剤あるいは燃料ガス供給用のガス流路に充填されたり、共晶炭酸塩のシートの形で組み込まれ、燃料電池の昇温過程において共晶炭酸塩の熔融温度以上でアノード電極3やカソード電極4及び電解質マトリックス2中に含まれる。熔融した炭酸塩はその表面張力、及び、電解質マトリックス2の骨格粒子と熔融炭酸塩との界面張力によって、電解質マトリックス2内に保持される。電解質の含まれた燃料電池は発電温度でアノード電極3やカソード電極4及び電解質マトリックス2のそれぞれに電解質が適量バランスして分配されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】ところが、発電の初期に適量に電解質が分配されていても、電解質は蒸気として酸化剤ガスや燃料ガスにより運ばれて燃料電池外へ排気されたり、セパレータを構成する金属部材の腐食により消費されたりして、次第に失われていき電池性能が経時的に低下するという問題がある。

【0012】このようなことから、電解質の逸失に対する対策として、例えば、特開昭62-180966号公報や実開昭62-127670号公報に示されるように、外部から直接電解質を熔融状態で補給する方法が提案されている。しかし、この補給方法では燃料電池のセパレータ及び電解質マトリックスに電解質供給用の貫通孔を設ける必要があり、燃料電池製造工程が複雑である。また、貫通孔から供給された電解質は、通常、電解質マトリックスを平面方向に浸透しながら供給されるので、電解質の補給に長時間がかかり、しかも均一に補給されないという欠点があった。

【0013】したがって、本発明の目的は、短時間で燃料電池内に均一に電解質を補給できる熔融炭酸塩型燃料電池の電解質補給装置及びその補給方法を提供しようとするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の融炭酸塩型燃料電池の電解質補給装置は、電解質マトリックスをアノード電極及びカソード電極で挟んで形成された平板状の単電池のアノード電極には燃料ガスを、カソード電極には酸化剤ガスを導くガス流路に繋がるガス供給配管に接続され、電解マトリックスに補給するための電解質を貯蔵する電解質供給容器と、電解質マトリックスに電解質を補給する際に電解質供給容器をガス供給配管に連通させるためのガス供給三方弁と、ガス流路に繋がるガス排気配管に接続され電解質供給容器からの電解質をガス流路

5

内に吸引搬送するための減圧吸引器と、電解質マトリックスに電解質を補給する際に減圧吸引器をガス排気配管に連通させるためのガス排気三方弁とを備えている。そして、必要に応じて、電解質供給容器とガス供給三方弁及びガス供給配管を加熱するためのヒーターを設ける。

【0015】また、電解質を貯蔵する電解質供給容器を上部電解質供給容器と下部電解質供給容器とに分割し、上部電解質供給容器には電解質マトリックスに補給するための電解質を貯蔵し、下部電解質供給容器には電解質マトリックスに電解質を補給する際に上部電解質供給容器から供給された電解質を貯蔵するように構成し、下部電解質供給容器及びガス供給配管を加熱するためのヒーターを設け、ガス流路に繋がるガス排気配管に接続され下部電解質供給容器からの電解質をガス流路内に吸引搬送するための減圧吸引器を設け、電解質マトリックスに電解質を補給する際に減圧吸引器をガス排気配管に連通させるためのガス排気三方弁を設けている。

【0016】そして、必要に応じて、ガス排気三方弁と減圧吸引器との間に電解質の平均粒径よりも小さい平均孔径を有する多孔質体フィルターを設け、また、ガス排気三方弁と多孔質体フィルターとの間に電解質補捉用の電解質溜を設けている。

【0017】一方、本発明では、電解質供給容器又は下部電解質供給容器内の電解質としては、共晶炭酸塩を用い、又は、有機溶剤と有機結着材と共晶炭酸塩からなる混合スラリーを用いている。

【0018】一方、本発明の熔融炭酸塩型燃料電池の電解質補給方法は、熔融炭酸塩燃料電池を無負荷状態にし、アノード電極には燃料ガスを、カソード電極には酸化剤ガスを導くガス流路に繋がるガス供給配管から供給していた燃料ガス及び酸化剤ガスを不活性ガスに切り替えてガス流路に供給し、補給用の電解質を貯蔵した電解質供給容器をガス供給配管に連通させ、ガス流路を減圧させるための減圧吸引器をガス流路に繋がるガス排気配管に連通させ、減圧吸引器によりガス流路を減圧させて電解質供給容器からの補給用の電解質をガス流路に流入させ、電解質の充填補給するようにしている。

【0019】そして、熔融炭酸塩型燃料電池内の電解質の補給が過剰であるときは、電解質の充填補給後、熔融炭酸塩型燃料電池を発電状態とし、アノード電極には水素を主成分とする燃料ガスを供給し、カソード電極には空気あるいは酸素のいずれかを供給し、発電を行いながら熔融炭酸塩型燃料電池内の過剰な電解質量の調整をするようにしている。

【0020】

【作用】電解質マトリックスに電解質を補給する際には、電解質供給容器をガス供給三方弁にてガス流路に繋がるガス供給配管に連通させ、一方、減圧吸引器をガス排気三方弁にてガス流路に繋がるガス排気配管に連通させ、減圧吸引器にてガス流路を減圧して、これにより電解質

6

供給容器からの電解質を、アノード電極には燃料ガスをカソード電極には酸化剤ガスを導くガス流路に流入させる。

【0021】通常、電解質は単電池のガス流路に導かれたときに熔融状態となるが、電解質供給容器とガス供給三方弁及びガス供給配管を加熱するためのヒーターを設けている場合には、そこで電解質は熔融状態となる。

【0022】また、電解質を貯蔵する電解質供給容器を上部電解質供給容器と下部電解質供給容器とに分割して、上部電解質供給容器には電解質マトリックスに補給するための電解質を貯蔵し、下部電解質供給容器には電解質マトリックスに電解質を補給する際に上部電解質供給容器から供給された電解質を貯蔵するように構成されている場合には、ヒーターにより下部電解質供給容器にて電解質は熔融状態となる。この熔融状態となった電解質は、減圧吸引器にてガス流路を減圧することにより、下部電解質供給容器からの電解質を、アノード電極には燃料ガスをカソード電極には酸化剤ガスを導くガス流路に流入させる。そして、多孔質体フィルターや電解質溜にて電解質が減圧吸引器に流入するのを防止している。

【0023】一方、電解質を補給する際には、熔融炭酸塩燃料電池を無負荷状態にし、燃料ガス及び酸化剤ガスを不活性ガスに切り替えてガス流路に供給し、補給用の電解質を貯蔵した電解質供給容器をガス供給配管に連通させ、ガス流路を減圧させるための減圧吸引器をガス流路に繋がるガス排気配管に連通させ、減圧吸引器によりガス流路を減圧させて電解質供給容器からの補給用の電解質をガス流路に流入させ、電解質の充填補給するようにし、熔融炭酸塩型燃料電池内の電解質の補給が過剰であるときは、電解質の充填補給後、熔融炭酸塩型燃料電池を発電状態とし、アノード電極には水素を主成分とする燃料ガスを供給し、カソード電極には空気あるいは酸素のいずれかを供給し、発電を行いながら熔融炭酸塩型燃料電池内の過剰な電解質量の調整をする。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。図1は、本発明の第1の実施例を示す構成図である。電解質マトリックス2をアノード電極3及びカソード電極3で挟んで単電池を形成し、隣り合う単電池同士を電氣的に接続するセパレータには、単電池のアノード電極3に燃料ガスを導く燃料ガス流路14aと、カソード電極4に酸化剤ガスを導く酸化剤ガス流路14bとが形成されている。図1では、単電池およびセパレータ各1個分を重ねた単セル16が1個の場合を示しているが、実際には、単セル16を積層して電池ハウジング15を構成する。電池ハウジング15は電池収納容器17に収納されている。ここで、アノード電極はニッケル合金からなり、カソード電極4はニッケルからなる。また、電解質マトリックス2はリチウムアルミネート保持材からなる。

【0025】次に、燃料ガス流路14a繋がる燃料ガス

供給配管18a及び酸化剤ガス流路14bに繋がる酸化剤ガス供給配管18bには、燃料ガス供給三方弁19a及び酸化剤ガス供給三方弁19bを介して電解質供給容器20が接続されている。これらのガス供給三方弁19は、電解質マトリックス2に電解質21を補給する際に電解質供給容器20をそれぞれのガス供給配管18に連通させるものである。また、電解質供給容器20の上部は燃料ガス供給配管18aの燃料ガス供給三方弁19aの上流側に配管接続され、途中にバルブ25が設けられている。このバルブ25は、電解質マトリックス2に電解質21を補給する際に開かれ、燃料ガス供給配管18aからの不活性ガスによって電解質21を燃料ガス供給三方弁19aを介して燃料ガス流路14aに押し出すためのものである。

【0026】電解質供給容器20には電解マトリックス2に補給するための電解質21が貯蔵されている。電解質21は、炭酸リチウムと炭酸カリウムの共晶炭酸塩（共晶温度490℃）であり、平均粒径1、0μmの球状の共晶炭酸塩微粉体が充填されている。また、図1には示されていないが、電解質21が吸湿するのを防止するために乾燥剤を電解質供給容器20の中に収納し、さらに電解質供給容器20の周囲を結露防止用のヒーターで覆い施工している。

【0027】一方、燃料ガス流路14aに繋がるガス排気配管22a及び酸化剤ガス流路14bに繋がる酸化剤ガス排気配管22bには、電解質供給容器20からの電解質21を燃料ガス流路14a及び酸化剤ガス流路14b内に吸引搬送するための減圧吸引器24が燃料ガス排気三方弁23a及び酸化剤ガス排気三方弁23bを介して設けられている。これらのガス排気三方弁23は、電解質マトリックス2に電解質21を補給する際に、減圧吸引器24をそれぞれのガス排気配管22に連通させるためのものである。

【0028】次に、発明者らが行った実験について説明する。まず、実験1については、図1に示した燃料電池の構成で、燃料電池における溶融炭酸塩の逸失を行い、その後に、電解質供給容器20から電解質21を補給したときの条件および手順について説明する。

【0029】電解質マトリックス2の電解質の逸失は、以下のようにして行った。まず、単セル16に不活性ガスを供給しながら、単セル16を発電運転温度である650℃まで昇温し、その後、燃料ガス流路14aには水素80%と炭酸ガス20%からなる燃料ガスを、酸化剤ガス流路14bには空気70%と炭酸ガス30%からなる酸化剤ガスを所定量供給した。

【0030】そして、燃料電池より負荷出力を取らないまま開路の状態で電池電圧が安定するのを待った後、電池を外部の負荷に接続し発電を継続した。発電中の電池電圧は時間とともに次第に低下する傾向を示した。約2000時間後、電池電圧が所定の電圧を割ったので、電

解質が逸失したものと判断し発電を中断した。

【0031】次に、溶融炭酸塩ミストの補給は、以下のように行った。燃料電池を開路状態、すなわち無負荷の状態にし、燃料ガス及び酸化剤ガスを不活性ガスに切り替えて、単セル16及びガス供給配管18及びガス排気配管22内を不活性ガスで置換した後、ガス供給三方弁19を操作して電解質供給容器20と単セル16内のガス流路14とを連通させた。一方、ガス排気三方弁23を操作してガス流路14と減圧吸引器24とを連通させた。そして、減圧吸引器24を作動させた後、バルブ25を開いてこのバルブ25を流れる不活性ガスとともに、電解質21を電解質供給容器20から吸引した。この場合の電解質21の形態としては、粉末または固形上の共晶炭酸塩を使用した。

【0032】単セル16内の温度は発電時の650℃のままになっており、不活性ガスとともにガス流路14を通過する電解質21は単セル16内で加熱され溶融する。溶融した電解質21は、ガス流路14に附着して捕捉され単電池に含浸される。単セルは電解質21に溶融潜熱を奪われて冷却されるが、単セル16の温度が所定の温度まで下がったところで電解質21の吸引を止める。この方法で単電池に炭酸塩を補給した。

【0033】この後、ガス供給三方弁19及びガス排気三方弁23を切り替えて、燃料ガス及び酸化剤ガスを単セル16に供給する。そして、電池電圧が安定するのを待って、電池電圧が回復したならば電解質21が十分に補給されたものと判断し、電解質21の補給を終了した。電池電圧が十分に回復しなかった場合には、単セル16の温度が所定の温度になるのを待って、上述の電解質21の補給操作を繰り返した。これにより、電池性能は初期の電池性能の98%まで回復させることができた。

【0034】次に、実験2について説明する。実験2は図1の構成の燃料電池に対し、電解質供給容器20からガス供給三方弁19を介して単セル16までのガス供給配管18にヒーターを取り付けた構成のもので実施した。つまり、電解質供給容器20から単セル16までのガス供給配管18をヒーターで電解質21の融点以上の温度まで加熱し、電解質供給容器20内の電解質21を溶融させ、単セル16に溶融した電解質21を供給するようにした。したがって、単セルには溶融状態の共晶炭酸塩が供給されることになる。

【0035】実験1と同様に発電を開始し、電圧が低下したところで、電解質が逸失したものと判断して、発電を中断した。単セル16内のガス流路14やガス供給配管18及びガス排気配管22内を不活性ガスに置換した後、ガス排気三方弁23を切り替え、ガス流路14と減圧吸引器24とを連通させて、ガス流路14を減圧した後、ガス供給三方弁19を切り替えた。電解質供給容器20内の電解質21は溶融したまま、単セル16内に流



れ出して、予め電解質供給容器20に仕込んだ所定量の電解質21が単電池に供給され含浸された。この方法で単電池に電解質を補給した。

【0036】その後は、実験1と同様に、再度、燃料ガスと酸化剤ガスを単セル16に供給し、所定の電池電圧が得られたならば、電解質21の補給を終了した。十分な電池電圧が得られなかった場合には、上述の電解質21の補給操作を繰り返し行った。この方法によっても、電池性能は初期の電池性能の98%まで回復させることができた。

【0037】図2に、本発明の第2の実施例の構成図を示す。この第2の実施例は、電解質21を貯蔵する電解質供給容器20を上部電解質供給容器26と下部電解質供給容器27とに分割し、上部電解質供給容器26には電解質マトリックス2に補給するための電解質21を貯蔵し、下部電解質供給容器27には電解質マトリックス2に電解質21を補給する際に上部電解質供給容器26から供給された電解質21を貯蔵するように構成し、下部電解質供給容器27及びガス供給配管18を加熱するためのヒーター29を設けたものである。その他の構成

は図1の示したものと同様である。  
【0038】すなわち、図1に示した第1の実施例では、電解質21の供給はガス供給三方弁19の切り替えによって行うようしていたが、この第2の実施例では、ガス供給三方弁19に代えて、上部電解質供給容器26と下部電解質供給容器27との間をバルブ28で接続し、このバルブ28を開いて補給に必要な量の電解質21を下部電解質供給容器27に供給し、それをヒーター29で加熱して熔融状態にし単セル16のガス流路14に供給するようにしている。

【0039】電解質21を補給するときは、電解質21は上部電解質供給容器26に仕込んでおき、加熱用のヒーター29により下部電解質容器27から単セル16に至るまでの配管を電解質21の融点以上に加熱する。そして、上述の実験2と同様に、発電を中断し、ガスを不活性ガスに置換した後、ガス排出三方弁23を操作してガス流路14と減圧吸引器24とを連通させ、減圧吸引器24を作動させて、下部電解質供給容器27及び単セル16内のガスを吸引した後、バルブ25、28を開き、不活性ガスとともに電解質21を上部電解質供給容器26より下部電解質供給容器27に送り込む。電解質21は下部電解質容器27内で熔融し、熔融状態のまま単セル16内に送られ単電池に含浸する。この方法で単電池に炭酸塩を補給した。電池性能が十分に回復しなかった場合の繰り返しは上述した実験2の場合と同様である。

【0040】この第2の実施例では、下部電解質供給容器27から単セル16に至るまでのガス供給配管18にバルブを設ける必要がないので、電解質21の熔融温度以上の状態でバルブの操作を必要としない。したがっ

て、高温におけるバルブの焼き付きや電解質21によるバルブの腐食などを回避することができるので、電解質補給の信頼性が向上する。

【0041】次に、実験3について説明する。実験3は図1の構成の燃料電池に対し、電解質供給容器20には、次の方法で調合した電解質21のスラリーを充填して実施した。すなわち、共晶炭酸塩粉末にメチルエチルケトンとポリビニルブチラールを加え、ボールミルによって24時間攪拌混合させて、電解質21のスラリーを調合した。実験1と同様に発電を開始し、電池電圧が低下したところで、電解質21が逸失したものと判断して、発電を中断した。

【0042】ガス排気三方弁23を切り替え、ガス流路14と減圧吸引器24とを連通させて、ガス流路14を減圧した後、ガス供給三方弁19を切り替えた。電解質供給容器20内のスラリーは、単セル16内に流れ出して、そこで、単セル16の温度まで加熱され、電解質21が熔融するとともにメチルエチルケトンとポリビニルブチラールとは揮発し不活性ガスとともに減圧吸引器24によって単セル16内から排出される。この方法で単電池に炭酸塩を補給した。

【0043】その後は、実験1と同様に、再度、燃料ガスと酸化剤ガスを単セル16に供給し、所定の電池電圧が得られたら、電解質21の補給を終了した。十分な電圧が得られなかったら、上述の電解質の補給操作を繰り返した。この方法によっても、電池性能は初期の電池性能の97%まで回復させることができた。

【0044】以上の実験1、実験2、実験3について、単電池の単位面積当たりの電流を、 $0.15 \text{ A/cm}^2$ として発電したときの電池電圧の変化を下記に示す。

実験1：初期電圧 0.826V、補給全電圧 0.805V、補給後電圧 0.825V

実験2：初期電圧 0.815V、補給全電圧 0.788V、補給後電圧 0.806V

実験3：初期電圧 0.831V、補給全電圧 0.802V、補給後電圧 0.815V

【0045】この実験結果から明らかなように、いずれも電池電圧が低下後、電解質21を補給したことにより電池電圧は初期の電圧に近い値に復帰している。いずれも電解質21を補給するのに5分程度の時間を要したが、従来の方法に比べて大幅に補給時間を短縮できた。

【0046】上記の第1の実施例や第2の実施例では、電解質供給容器20と減圧吸引器24は電池収納容器17の外部に設けたが、電池収納容器17の内部に設けても良い。また、電解質21である炭酸塩の補給経路はアノード側とカソード側の両方に設けたが、いずれか一方であっても良い。さらに、吸引充填する共晶炭酸塩電解質として、 $1.0 \mu\text{m}$ の平均粒径の粉体を用いたが、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の平均粒径から選択された電解質粉体を使用しても良い。



【0047】また、電解質をスラリーとして用いる場合、有機溶媒として実施例ではメチルエチルケトンを使用した。エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、メチルアルコール、メチルイソブチルケトン、エチレングリコール、グリセリン等から選ばれた一種または二種以上の混合有機溶剤も適用できる。一方、電解質スラリーの結着剤としてポリビニルブチラールを用いたが、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアセタール等から選ばれた一種または二種以上の混合結着剤も適用で

【0048】図3は、本発明の第3の実施例を示す構成図である。この第3の実施例は、図1の第1の実施例に対し、ガス排気三方弁22と減圧吸引器24との間に、電解質21の平均粒径よりも小さい平均孔径を有する多孔質体フィルター30を設けたものである。これにより、減圧吸引器24に電解質21である炭酸塩が吸入されるのを防ぐようにしている。これは、吸引された電解質21が減圧吸引器24に吸入されると、減圧吸引器24の内部が電解質21で汚染され故障の原因になるばかりでなく、腐食性の強い炭酸塩によって減圧吸引器24の材料を腐食させる恐れがあるから、それを防止するためである。

【0049】すなわち、燃料ガス排気配管22aと酸化剤ガス排気配管22bから減圧吸引器24に接続する配管の途中に多孔質フィルター30を設け、この多孔質フィルター30は微細な孔径を有する焼結金属製で構成されており、気体は通過するが電解質21の粉末あるいは液滴は通過させない。時間経過と共にこの多孔質フィルター30には電解質21が滞積し目詰りを生じるが、そのときには新しいものと交換する。また、滞積した電解質21は多孔質フィルター30の材料を腐食させるおそれがあるので、多孔質フィルター30の材質は、電解質21に対する耐食性に優れたニッケル金属製のものを使用している。

【0050】この第3の実施例においては、電解質21は多孔質フィルター30によって捕捉され、減圧吸引器24内に吸入されるのを防ぐことができるので、電解質補給の信頼性を向上させることができる。

【0051】図4は、本発明の第4の実施例を示す構成図である。この第4の実施例は図3に示した第3の実施例に対し、さらに、ガス排気三方弁23と多孔質体フィルター30との間に、電解質21の捕捉用の電解質溜31を設けたものである。これにより、減圧吸引器24に電解質21である炭酸塩が吸入されるのを、より確実に防ぐようにしている。

【0052】すなわち、燃料ガス排気配管22aと酸化剤ガス排気配管22bから減圧吸引器24に至る配管の途中において、多孔質フィルター30の手前に電解質溜31を設けている。電池内部を通過したガスは電解質溜

31の側方より吸引され、電解質溜31の内部のじゃま板32に衝突し、流動方向を変えて、さらに、じゃま板33に衝突する。この2回の衝突でガス中に含まれた電解質21の粉末あるいはミストを不活性ガスと分離させる。過剰の電解質21はこの電解質溜31に捕捉され、多孔質フィルター30に付着するのを防ぐことができる。したがって、電解質21である炭酸塩による多孔質フィルター30の目詰まりを抑えることができ、減圧吸引器24を長期に亘って安定に作動させることができる。

【0053】次に、過剰に補給された電解質21を処理について説明する。上述した実施例によって燃料電池16内に電解質21を補給する場合には、電解質供給容器20に所定量の電解質21を供給するが、その量は正確に把握することは困難である。電池内での所要量は性能から推算されるだけであり、また、電解質供給容器20より燃料電池に至る経路において付着する電解質21の量や電池内に留まらずに通過したり、排出される電解質21の量は特定できない。したがって、電解質21は概算の量を供給することになるが、場合によっては、過剰に燃料電池に補給されることがある。電解質が過剰の状態では、望ましい電池性能は得られない。

【0054】そこで、そのような場合には、次の方法で過剰の電解質を除去する。すなわち、酸化剤ガスに炭酸ガスを含ませずに発電運転をする。ここで、通常の発電運転では、酸化剤ガス中の同量ずつの酸素と炭酸ガスとが、カソード電極上で炭酸イオンに変化し、電解質マトリックス中を移動してアノード電極上で燃料ガス中の水素と反応する。酸化剤ガスに炭酸ガスを含ませずに発電すると、炭酸塩の炭酸イオンが水素と反応するので、炭酸塩が消費される。

【0055】つまり、補給した電解質の量が必要量以上であった場合には、電池を発電状態にした後、アノード電極には水素を主成分とする燃料ガスを、カソード電極には空気または酸素を供給して、負荷をとりながら一定時間保持する。この操作により、過剰の電解質は次の電池反応によりアノード電極側で消費させることができる。

アノード側： $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$

カソード側： $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$

これにより、過剰の電解質21を消費し、適切な量の電解質21の補給が可能となり、電解質補給の信頼性が向上する。

【0056】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば溶融炭酸塩型燃料電池内の電解質量に不足が生じたとき、短時間に電池内に均一に電解質を補給でき、さらに、電解質が過剰に補給された場合に過剰な電解質を容易に除去することができる。

【0057】すなわち、本発明においては、燃料電池内

13

へ電解質を補給するときには、減圧吸引器により電池内を減圧して電解質供給容器から電解質を吸引して電池内に充填するので、電解質を短時間で電池内に導くことができる。

【0058】また、燃料電池から減圧吸引器に接続する配管の途中に多孔質フィルターを設けることにより、過剰に吸引した電解質は捕捉され、減圧吸引器に電解質が吸い込まれるのを防ぐことができる。さらに、多孔質フィルターの手前に電解質溜を設けることにより、電解質は多孔質フィルターに目詰まりするのを防ぐことができ

ると共に、過剰な電解質は再利用も可能である。  
【0059】また、電解質が電池に過剰に補給された場合には、発電状態で炭酸イオンを消費することにより容易に補給量が調整される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例を示す構成図

【図2】本発明の第2の実施例を示す構成図

【図3】本発明の第3の実施例を示す構成図

【図4】本発明の第4の実施例を示す構成図

【図5】熔融炭酸塩型燃料電池の単電池及びセパレータを各1個分を重ねた単セルを示す分解斜視図

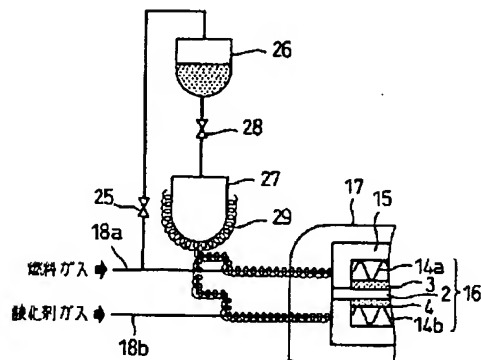
【符号の説明】

- 1 単電池
- 2 電解質マトリックス
- 3 アノード電極
- 4 カソード電極
- 5 セパレータ

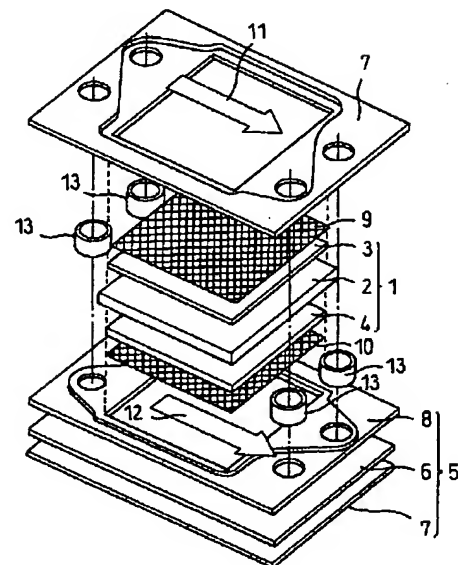
14

- 6 インターコネクタ
- 7 アノードエッジ板
- 8 カソードエッジ板
- 9 アノード集電板
- 10 カソード集電板
- 11 燃料ガス
- 12 酸化剤ガス
- 13 マニホールドリング
- 14 ガス流路
- 15ハウジング
- 16 単セル
- 17 電池収納器
- 18 ガス供給配管
- 19 ガス供給三方弁
- 20 電解質供給容器
- 21 電解質
- 22 ガス排気配管
- 23 ガス排気三方弁
- 24 減圧吸引器
- 25、28 バルブ
- 26 上部電解質供給容器
- 27 下部電解質供給容器
- 29 ヒーター
- 30 多孔質フィルタ
- 31 電解質溜
- 32、33 ジャマ板

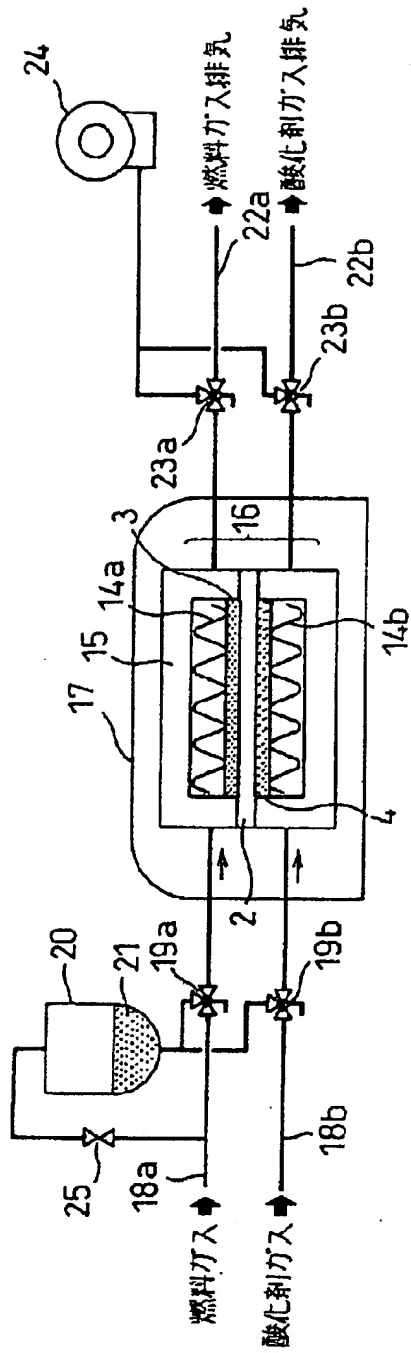
【図2】



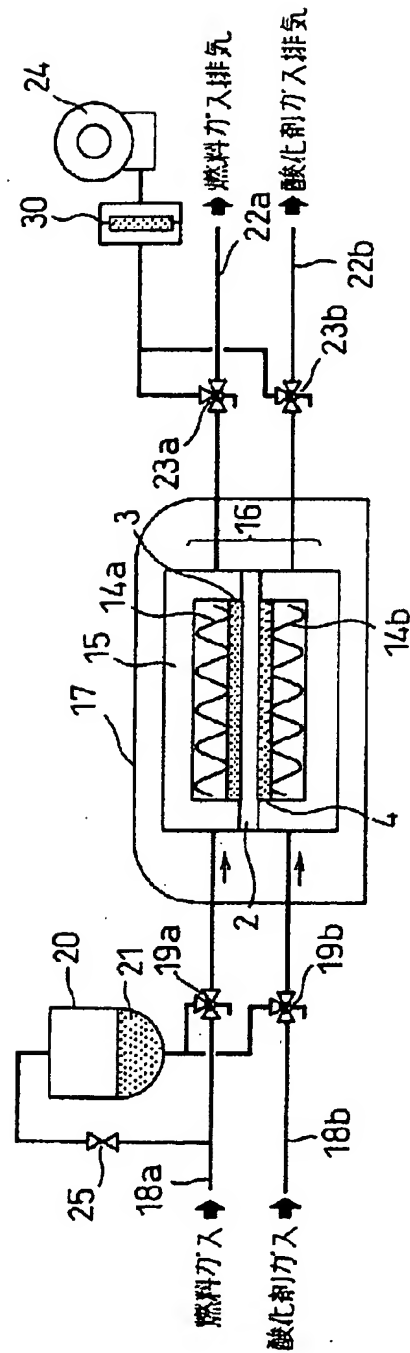
【図5】



【図1】



【図3】



【図4】

